PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

03-158781

(43)Date of publication of application: 08.07.1991

(51)Int.CI.

G01R 31/36

(21)Application number: 01-296683

(71)Applicant: HITACHI LTD

TOKYO ELECTRIC POWER CO

INC:THE

(22)Date of filing:

15.11.1989

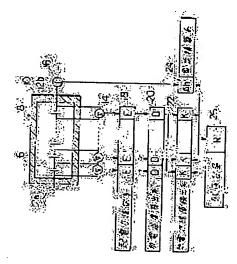
(72)Inventor: KUSAKABE KOJI

KAWAMOTO HIROYUKI HATOU HISAMITSU YASUJIMA HIROMI OSHIMA MASAAKI **FUJIWARA NOBORU**

(54) METHOD FOR ESTIMATING RESIDUAL CAPACITY OF SODIUM-SULFUR BATTERY (57)Abstract:

PURPOSE: To enhance estimation accuracy by obtaining the number of defectless series units from a difference between the series-parallel units of discharge depths, adding the correction by the total number of the series unit to the energization quantity of a set battery with the discharge depth as a beginning point and calculating the respective discharge depths.

CONSTITUTION: The set battery 8 is housed into a heat insulating box 10 where the series-parallel units 6 are connected in series. A voltmeter 14 measures the voltage across the units 6 and an ammeter 16 measures the current flowing in external terminals 12a, 12b. The electromotive force E of the units 6 is estimated from a change with time, of the voltage of the units 6 right after the stop of the charge and discharge and the discharge depth D of the units 6 is obtd. by collating the electromotive force E and the theoretical value. The number K of the defectless series units of the units 6 is obtd. by making comparison with depths D each other



between the units 6. The charging and discharging current quantity Ah of the battery 8 is obtd. by integrating the current value measured by the ammeter 16 with time and can be referenced at all time. The residual capacity R of the battery 8 is calculated from the max. of the depth D of the units 6, the number K of the units and the number K of the units of the battery 8.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

®日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報(A)

平3-158781

®Int.Cl.⁵

7.

識別記号

庁内整理番号

❷公開 平成3年(1991)7月8日

G 01 R 31/36

A 8606-2G

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全8頁)

公発明の名称 ナトリウムー硫黄電池の残存容量推定方法

の特 顔 平1-296683

②出 願 平1(1989)11月15日

⑦発明者日下部康次茨城県日立市幸町3丁目1番1号株式会社日立製作所日

立工場内

⑫発 明 者 川 本 広 行 茨城県日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日

立工場内

⑩発 明 者 波 東 久 光 茨城県日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日

立工場内

⑪出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

⑪出 願 人 東京電力株式会社 東

東京都千代田区内幸町1丁目1番3号

砂代 理 人 弁理士 鵜沼 辰之

最終頁に続く

明 組 書

1. 発明の名称

ナトリウムー硫貨電池の飛存容量推定方法

- 2. 特許請求の範囲
 - 1. ナトリウムー硫酸電池の単電池を1個以上直列に接続した直列単位を、複数並列接続して直 並列単位とし、これを更に複数直列接続してなるナトリウムー硫酸電池の組電池の残存容量を 推定する方法において、

前記直並列単位毎に充放電停止直後の電圧変化から起電力及び放電深度を推定し、該放電深度を推定し、該放電深度の該直並列単位間相互の登異から該直並列単位内の健全なる前記直列単位の数を得、該放電深度を始点として、前記組電池の通電量に該換鍵全直列単位数による補正を加えて各々の成電深度を算出して、この内、最大の放電液度を算出して、この内、最大の放電を特徴とするナトリウムー確数電池の残存容量を特徴とするナトリウムー確数電池の残存容量を持つ法。

2. ナトリウムー硫黄電池の単電池を1個以上直

列に接続した直列単位を、複数並列接続して直 並列単位とし、これを更に複数直列接続してな るナトリウムー硫黄電池の観電池の残存容量を 推定する方法において、

3. ナトリウムー破貨電池の単電池を1個以上直列に接続した直列単位を、複数並列接続して連並列単位とし、これを更に複数直列接続してなるナトリウムー硫貨電池の組電池の残存容量を

推定する方法において,

V (t) = E。 - (E。 - V。) e - α t
なる関数形であることを特徴とするナトリウム
- 偏貨電池の残存容量推定方法。

4. ナトリウムー硫貨電池の単電池を1個以上直

$$\left[\frac{V(t_{*+2}) - V(t_{*+1})}{V(t_{*+1}) - V(t_{*})}\right] \times \left[\frac{t_{*+1} - t_{*}}{t_{*+2} - t_{*+1}}\right] = e^{-\alpha (t_{*+2} - t_{*+1})}$$

なる関数式から時刻 t 1・1 ない し t 1・1 における べき指数 α 値を演算し、この α 値の 平均値から 求めるものであることを特徴とするナトリウム ー硫黄電池の飛存容量推定方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ナトリウムー硫質電池に係り、特に、電池の残存容量を精度よく推定するとともに、電池内の単電池破損の有無、個数を検査するに好適な電圧測定法及びデータ処理方法に関する。

〔従来の技術〕

従来の技術としては、電池の通電電流を積算することにより、初装荷時を始点として放電深度を算出し、理論放電容量との整から残存容量を得る方法が一般的であり、測定精度を上げることにより残存容量の精度を上げるようにしていた。鉛電池の場合には、電解液の比重を測定して放電深度を推定する方法もある。また、特殊な方法とし

列に接続した直列単位を、複数並列接続して直 並列単位とし、これを更に複数直列接続してな るナトリウムー磁質電池の粗電池の残存容量を 推定する方法において、

て、特開昭60-166875号公報に記載のように、直流電圧に重量して、交流電圧を印加し流れる電流の高調波を測定し、予め判っている残存容量状態での値と照合して、残存容量を推定する方法も提案されている。しかしながら、特度よく残存容量を推定するための有効な手段は、確立されていない。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上記従来技術には以下の問題点 がある。

第1の例では、多数回の充放電サイクルを繰返す間に電流値及び積分時の誤差が蓄積して、精度が低下する点、及び、基本単位である単電池を多数本、直並列接続する粗電池の場合には、上記単電池の破損により、組電池内の電流の配分が大きく変り、外部電流の積算から得られる放電深度と表さなくなるという問題がある。逆に、単電池毎に電流を測定しようとするならば、膨大な測定量となる上、誤差の観点から有効な手段とはならない。

第2の比重別定の例は、鉛電池等、電解液を用いる配池では可能であるが、ナトリウムー磁質電池のように、固体電解質を用いる電池には適用できない。

第3の例では、予め残存容量と高調波成分との 関係を得ておく必要がある。

本発明の目的は、単電池を多数本、直並列接続したナトリウムー確保電池において、予め測定する必要なく、精度よく残存容量を推定することにある。

(課題を解決するための手段)

上記目的を達成するための本発明方法は、ナトリウム複数電池内で単電池を直並列接続した最小単位、つまり、外部回路を開いた際にも循環電流がその内部で流れ得る閉じた回路を持つ単位毎に起む力及びそれに対応した理論的な放電深度を測定した後、それらの起電力の意異から破損単電池の過数を推定して、その組電池単位内の単電池に流れる電流値の補正係数を求め、かつ、この補正係数と上記放電深度の内、最大の深度を示した放

活物質として硫質あるいは多硫化ナトリウムを用 い、電解質として、ナトリウムイオン伝導性を有 するβ" -アルミナ等の固体電解費を用いる。放 既時には、ナトリウムは電子を遊離してイオンと なり、固体電解質を通って正極内に入って、硫黄 と反応して多硫化ナトリウムとなり、この際、外 部から流れこんでくる電子を結合して中性化して、 放電反応を終える。正極内では、放電が進むにつ れてナトリウムが増加し、Na.S., Na.S., Na」S」、というように、多硫化ナトリウムの硫 化度が低下していく。通常、Na,S,の融点が約 285℃であり、Na.S.となると、触点が10 00℃以上に上昇してしまうため、選転温度を3 00~350 C程度として、Na.S, を放電限度 とする。つまり、Na,S,に達するに必要なNa の量を電荷量に換算することにより、理論放電容 量とすることができる。実用上は、ナトリウムが Na.S.をこえて供給されても、多硫化ナトリウ ムが正極内で部分的に凝固し始めて、内部抵抗が 上昇するため、電池の機能が扱われることになり、 電深度とを用いて、電池全体の残存容量を算定す るという方法である。

また、上記起電力を測定する際には、充放電電 流停止直後の電圧変化を指数関数を含む関数形に 近似することによって、極めて長時間後に漸近し ていく真の起電力の値を短時間に推定することが できる。

(作用)

上記の構成によれば、ナトリウム複数電池の充放電停止時の残存容量を短時間の内に算定し、これを始点として、従来通り、電池の通電電流を積算し、かつ、上記補正係数を掛けることにより、長時間の充放電サイクルの繰返しが続いても、構成の高い残存容量が常時得られることになるとは、破損単離池の個数が推定できることから、電池の補佐時間の推定が可能となる。

以下本発明の作用原理を適宜図面を用いて詳述する。

Na.S,を放電限度とすることが適当である。

また、ナトリウムがNa.S.に達するまで供給 されないように電池を構成する場合には、ナトリ ウム量を電荷量に換算した値をそのまま放電限度 とし得る。通常は、ナトリウムと硫黄の量のモル 比を2:3程度として、高いエネルギ密度を得ら れるように単電池を構成する。充電時には、起電 力よりも高い電圧を外部から逆にかけてやること により、多硫化ナトリウムから電子を取ってイオ ン化し、イオンとなったナトリウムが固体電解質 を放電時と逆に通過して、負極内に戻り、そこで 電子を受け取って中性化して充電反応を終る。こ の時、充電が進んで正極内の多硫化ナトリウムの 硫黄の割合が多くなると、硫黄単体が析出するよ うになるが、磁質は電子伝導性を有しないため、 充電末期には、高い内部抵抗を有するようになる。 そこで通常は、上記放電容量を100%として1 0~15%程度が実用上の充電限度となり、正極 内に若干のナトリウムを残した状態で充電を終了 する。従って、通常の選転領域は、放電容量に対

して、10~15%の位置から、最大100%の 間となる。

第2回は、ナトリウムー硫質電池の起電力を示している。ナトリウムー破質電池の起電力は、放電深度によって異なる変化を示し、正個内のナトリウムと破費のモル比が2:5に違するまでは、正個内は、破貨単体とNaェSェの混合体で、起電力は約2.07Vで一定となる。NaェSェの状態では、Na。Sェ、NaェS・、NaェS・、NaェS・、NaェS・、NaェS・、 放電深度に対してほぼ直線的に低下し、NaェS・より。放電深度を固定することができる。

しかし、この理論値は、ナトリウムと破货の組成が均一である場合の値であり、実際には、有限の体積を持つ正極内で起電力の異なる組成が分布する場合があり、外部から真の起電力を測定するのは困難な場合が多い。つまり、第3回に示すように、放電停止後の電圧は、ゆっくりと真の起電

蔵用や電気自動車用に用いるには、数キロワットから数メガワットの出力が必要となる。そこで、 単電池を多数本直並列に接続して、所定の電圧、 電流を得るようにする。

第1回は、このように考えて構成されたナトリ ウムー硫黄電池の組電池の構成例を示す。 第1回 において、単電池2は、1本以上を直列接続され て直列単位4を作る。これを複数本並列接続して 直並列単位6を構成する。さらに、これを直列に 1ヶ以上接続して組電池8とする。なお、ナトリ ウムー確負電池は、高温作動型であるため、通常、 断熱構造体である保温箱10に収納される。この ように構成された組電池では、単電池2の定格電 流を1。、平均放電電圧をV。、直並列単位6の中 の直列数をn、並列数をm、直並列単位6の個数 をNとすれば、外部端子12a, 12bの面盤で は、およそ、ml。の定格電流にてnNV。の平均 電圧が得られる。電圧計14は直並列単位6の両 鎖の電圧を計るためのものであり、電流計16は 組電池8の通電電流を計るためのものである。

力に漸近していく変化が起こり、真の起電力に漸 近するまでには、数時間がかかる。

本発明においては、この母圧の変化を、

 $V(t)=E_{\bullet}-(E_{\bullet}-V_{\bullet})e^{-\alpha t}...(1)$ に関数近似することによって、充放電停止後、短時間の内に真の起電力を推定できるというものである。ここでV(t)は、湖定される電圧値を、 E_{\bullet} はV(t)が漸近していく真の起電力を、 V_{\bullet} は、時刻t=0における電圧値を各々扱わしている。これまでに述べた事柄は、単電池を対象にしているが、この手法は、以下の実施例で説明する単電池を多数個直並列接続した粗電池にも有効であることが分っている。

〔実施例〕

以下本発明の一実施例を図面を参考にして説明する。

はじめに具体的なナトリウムー磁鉄電池の構成例とその動作について述べる。一般にナトリウム 一硫鉄電池の単電池は、製作上の制約、等から数 十ワット程度であるが、実用上、例えば、電力貯

この租電池8は、選転、温度管理、保守の単位 であり、通常数キロワットから数十キロワットの 出力に構成される。さらに、大きな電力の警覚が 必要な場合には、この租電池を直列あるいは並列 接続する。

特開平3-158781(5)

放電する。従って、認定される電圧の変化は、起電力の平均値の変化であり、前記単電池2の内部の変化による起電力の変化を n 倍したものである。 従ってこの直並列単位6の充放電停止直後の電圧 変化を前記単電池の場合と同様に関数近似することによって、短時間で直並列単位6の起電力、すなわち放電液度を知ることができる。

租電池8の中の全ての単電池2が健全な場合には、上述のようにして得られる各直並列単位6の放電深度は等しい。何故ならば、通電される電流は同じだからである。しかしながら、単電池が破損した場合には状況は異なる。

ナトリウムー硫黄電池の敏根は、基本的には、 固体電解質の劣化酸機である。その結果、確実に 起こるのは、起電力の低下である。単電池外部で の短絡でも、外部から見れば、起電力の低下と等 価である。内部抵抗の変化は一定ではなく、健全 な状態より大きくなる場合も小さくなる場合もあ り、また経時変化も様々である。

今、単電池2が破損し、起電力が低下すると、

電池を含む直並列単位の放電深度を比べれば、必 らず後者の方が深度が進んでいることになる。

この結果、組電池内の直並列単位毎の電圧を測定して、得られた放電深度の比較を行なうことにより、特定の直並列単位内が健全であるかどうかのチェックでき、放電深度がずれていれば、単電池の破損が起こっていることが分り、それを記録することができる。

さて、組電池の残存容量は、最も放電深度の進んだ直並列単位内の単電池が放電容量に達するまでの組電池外部から見た通電量であるから、その直並列単位内の健全な直列単位数を k とすれば、(残存容量) = (100-(最大の直並列単位放電深度))/100 × (単電池の放電容量) × k …… (2) となる。

以上の様に、組電池8内の直並列単位毎に充放電停止直接の電圧変化を計測して、その起電力を算定し放電深度を得、相互の値を比較することによって、最大放電深度と、各直並列単位内の健全な直列単位数を知ることができる。これを始点と

直並列単位6の他の鍵全な直列単位4から起電力 の逆に対応した電流が流れこむ。その結果、破損 単電池を含む直列単位は充電され、直列単位高列単位は充電を 域に達する。そして、破損した短電池を含むは 単位は実質的に関路状態となり、必過程の が過去するが、といるの内には が異なるが、最終的には 銀した単電池を含む直列単位は実質的に切離され るので、当初m本あった直列単位4は(m-1) 本となる。

また、以上の過程が進行する間、健全な直列単位は実質的に放電量の方が充電量より多くなり、破損した時点での破損した単電池を含む直列単位の放電深度分の充電量を負担する。従って、最大で放電容量の1/m-1だけ、放電側に放電運列単位内の健全な直列単位は、健全な直並列単位の電流が流れる。従って、健全な直並列単位と破損した単

して以後、電流計16で得られる積算電流量に */x倍したものを放(充)電量に換算して深度を 更新していけば、常時、運転中においても、残存 容量を知ることができるようになる。

以下、本発明の一実施例を第4回により説明する。

直並列単位6を直列に接続し、保温箱10に収納した組電池8において、電圧計14は直並列単位6の両端の電圧を測定し、電流計16は外部端子12a,12bを流れる電流を測定する。直並列単位6の起電力E(符号18)は、充放電停止直後の直並列単位6の電圧の時間変化から推定され、直並列単位6の放電深度D(符号20)は、前記起電力18と理論値を照合することにより得られる。

直並列単位6の健全直列単位数K(符号22)は、前記放電深度20を直並列単位間で相互に比較することにより得られる。組電池8の充放電量Ah(符号24)は電流計16によって測定された電流値を時間積分したもので、常時参照できる。

... (7)

組電池8の残存容量R(符号26)は、直並列単位6の放電深度20の内、最大のもの、及びその直並列単位6の健全直列単位数22、及び、組電池8の充放電量24とから算定される。

放電深度算出に当っては、前記第2図に基づく 理論式。

を適用するが、Dを製造1%程度に同定するためには、Eを最低4桁以上の精度で得る必要がある。そこで電圧計14には、最低5桁、好ましくは、7桁程度の分解能力を有する計測器を用いる。この電圧計14によって得られた電圧の変化を直並列単位6に前述の(1)式である。

V(t) = E $-(E - V_{(e)})$ e $^{-\alpha}$ t ... (1) ′ に関数近似して E を求めるのであるが、本実施例では以下のようにした。つまり、 (1) ′ 式を微分した

$$\frac{dV}{dt} = \alpha (E - V_{(e)}) e^{-\alpha t} \qquad \cdots (4)$$

放電深度20を相互に比較し、放電深度が進んでしまっているものがないか調べる。その結果、進んでいるものがあれば、その直並列単位6の鍵全直列単位数22のカウンタを1つ減らす。この操作によって、直並列単位6毎の放電深度20と鍵全直列単位数22は、充放電停止時に更新される。但し、起電力が約2.07Vのn倍の場合は、放電深度が同定できないため、更新はできない。

さて、粗電池の飛存容量は、最も放電深度の追んだ直並列単位に注目して算出すればよい。つまり単電池の放電容量をA。とし、更新の時点でのその直並列単位の放電深度をD。、その時点から機算充放電量(放電を正に、充電を負にとる)をAh、健全直列単位数をk。とすれば、飛存容量Rは、

$$R = k_o \times A_o \times (1 - D_o) - Ah \times \frac{k}{m}$$
... (8)

にて得られ、Ahの積分が更新されれば、常時、 Rは更新される。

以上の手法に加えて、直並列単位毎の平均温度

に対して、時刻、 t , , t , (t , < t ,) での強係 数を近似して、

$$\frac{V(t_1) - V(t_1)}{t_2 - t_1} = \alpha (E - V_{101}) e^{-\alpha t_1} ... (5)$$

とし、更に、時刻 t₁, t₂(t₂3) での値
$$\frac{V(t_3)-V(t_1)}{t_3-t_4} = \alpha (E-V_{(4)}) s \frac{-\alpha t_3}{\cdots (6)}$$

とから、辺々割って、

$$\frac{V(t_{2})-V(t_{2})}{V(t_{1})-V(t_{1})}\cdot\frac{t_{2}-t_{1}}{t_{2}-t_{2}}=e^{-\alpha(t_{2}-t_{2})}$$

とし、この(7)式から、t=t,~t,でのα値 を得る。

これを何点か採取して平均のαを求め、このαを用いて、Eを求める。本実施例では、6 秒間隔で電圧を測定し、3 分間サンプリング (3 0 点)した後上記の演算を施して、Eを求めた。こうして得られたEを用いて放電深度D (%)を求めた結果、およそ1 % 程度の誤差で、放電深度が正しいことが分った。

次にこのようにして得られた各直並列単位6の

を測定して、起電力から放電深度を算出する際に用いれば、さらに精度が向上する。ナトリウムー 破貨電池の起電力は、温度が上昇すると低下する ことが分かっており、前述の (3) 式中の定数 A, B, C は、温度に対して、何点かが文献に与えられている。

また、本手法の過程の中で、破損単電池数が概 略把握できるので、組電池の補修時期を決定する ことができる。

(発明の効果)

本発明によれば、ナトリウムー競技電池の組配池の残存容量が特度よく常に監視することができるので、選転中でも、その後の選転計画が容易となる効果がある。

4.図面の簡単な説明

第1図はナトリウムー硫黄電池の構成例を示す 説明図、第2図はナトリウムー硫黄電池の放電深 度に対する起電力の変化を扱わすグラフ、第3図 は放電停止直後の電池電圧の変化の様子を扱わす グラフ、第4図は本発明の一実施例の概念を示す

特開平3-158781(7)

説明図である.

2 … 単電池、4 … 直列単位、6 … 直並列単位、

8 …祖電池、14 …程圧計、

18…直並列単位の起電力 E、

20…直並列単位の放電深度D.

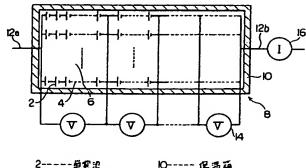
22…直並列単位の健全直列単位数k、

24 …組電池の充放電量Ah.

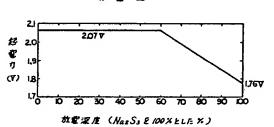
26…組電池の残存容量R。

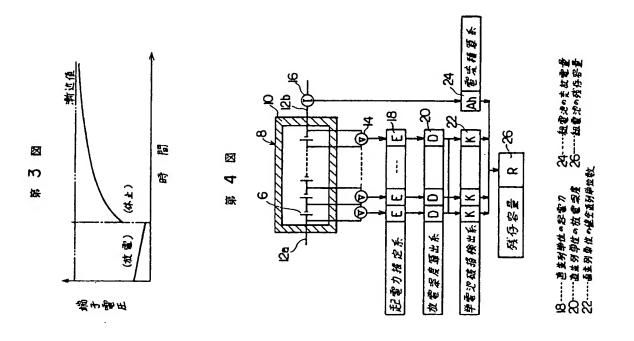
代理人 鹅沼 辰之

第 1 図



第 2 図





特開平3-158781(8)

| 第1貝の統さ | | | | | | | |
|--------|---|---|---|---|---|---|-------------------------------------|
| @発 | 明 | 者 | 安 | 島 | 浩 | 美 | 茨城県日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日 立工場内 |
| @発 1 | 明 | 者 | 大 | 島 | Œ | 明 | 東京都千代田区内幸町1丁目1番3号 東京電力株式会社 開発研究所内 |
| @発 | 明 | 者 | 藤 | 原 | | 昇 | 東京都調布市西つつじケ丘2丁目4番1号 東京電力株式 会社技術研究所内 |